Electroluminescent system for use in illumination and display d vices, e.g. light-emitting diodes

Patent Number: DE19812258

Publication

date:

1999-09-23

Inventor(s):

HEUER HELMUT WERNER (DE); WEHRMANN ROLF (DE); JONAS FRIEDRICH (DE);

MAYER ANDREA (DE); ELSCHNER ANDREAS (DE); HUEPPAUFF MARTIN (DE);

ANDRIES HARTWIG (NL)

Applicant(s):

BOSCH GMBH ROBERT (DE); BAYER AG (DE)

Requested

Patent:

DE19812258

Application

Number:

DE19981012258 19980320

Priority Number

(s):

DE19981012258 19980320

IPC Classification:

H05B33/14; C09K11/06; C08G61/12; C09B15/00; C09B48/00; C07C211/50; C07C211/52; C07C211/54; C07C217/84; C07C251/18; C07F7/00; C07F5/00; C07F3/00

EC val

C08G61/12D1F, C07C211/54, C07C217/94, H01L51/20D, H01L51/20D2B

Classification:

Equivalents:

EP0949695, A3, JP11329738, TW408557

Abstract

Electroluminescent systems with transparent electrode(s) and a multi-zone electroluminescent element in which the hole-injecting zone contains a neutral or cationic polythiophene and the adjacent hole-conducting zone contains aromatic amine compound(s). Electroluminescent systems contains a substrate, an anode, an electroluminescent (EL) element and a cathode, in which at least one of the two electrodes is transparent or semi-transparent to visible light and the EL element may contain a hole-injecting zone, hole-transporting zone, electroluminescent zone, electron-transporting zone and electron-injecting zone. The hole-injecting zone contains a neutral or cationic polythiophene of formula (I) and the hole-conducting zone adjacent to the hole-injecting zone contains aromatic amine compound(s) (A). Q<1>, Q<2> = H, optionally substituted 1-20C alkyl, CH2OH or 6-14C aryl;, or Q<1> plus Q<2> = -(CH2)m-CH2- or 6-14C arylene; m = 0-12, preferably 1-5; n = 2-10,000, preferably 5-5000

Data supplied from the esp@cenet database - 12

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



PATENT- UND
MARKENAMT

© Off nlegungsschrift DE 198 12 258 A 1

② Aktenzeichen:

198 12 258.6

② Anmeldetag:

20. 3.98

43) Offenlegungstag:

23. 9.99

(5) Int. Cl.⁶:

H 05 B 33/14

C.09 K 11/06

C 09 K 11/06
// C08G 61/12,C09B
15/00,48/00,C07C
211/50,211/52,211/54,
217/84,251/18,C07F
7/00,5/00,3/00

(1) Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE; Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

(74) Vertreter:

Krieg, R., Dipl.-Biol. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 51377 Leverkusen

② Erfinder:

Wehrmann, Rolf, Dr., 47800 Krefeld, DE; Heuer, Helmut Werner, Dr., 47829 Krefeld, DE; Jonas, Friedrich, Dr., 52066 Aachen, DE; Elschner, Andreas, Dr., 45479 Mülheim, DE; Mayer, Andrea, Dr., 70197 Stuttgart, DE; Hüppauff, Martin, Dr., 70563 Stuttgart, DE; Andries, Hartwig, Rupelmonde, NL

und die an die lochinjizierende Zone angrenzende lochlei-

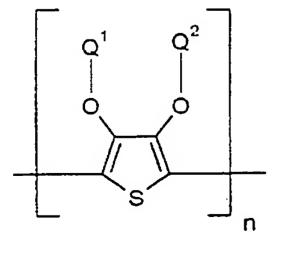
tende Zone eine oder mehrere aromatische Aminverbin-

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

dungen.

- (54) Elektrolumineszierende Anordnungen unter Verwendung von Blendsystemen
- Substrat, eine Anode, ein elektrolumineszierendes Element und eine Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent bzw. semitransparent ist und das elektrolumineszierende Element der Reihe nach enthalten kann:
 Eine lochinjizierende Zone, eine lochtransportierende

Zone, elektrolumineszierende Zone, eine lochtransportierende Zone, elektrolumineszierende Zone, elektronentransportierende Zone und eine elektroneninjizierende Zone, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende Zone ein neutrales oder kationisches Polythiophen der Formel (I) enthält,



(I),

worbie

 $\rm Q^1$ und $\rm Q^2$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes $\rm C_{1}\text{-}C_{20}\text{-}Alkyl, CH_2OH}$ oder $\rm C_{6}\text{-}C_{14}\text{-}Aryl$ stehen oder

 Q^1 und Q^2 zusammen - $(CH_2)_m$ - CH_2 - mit m = 0 bis 12, vorzugsweise 1 bis 5, C_6 - C_{14} -Arylen bedeuten, und n für eine ganze Zahl von 2 bis 10000, vorzugsweise 5 bis 5000 steht,

198 12 258

ш

Beschreibung

Eine elektrolumineszierende (EL) Anordnung ist dadurch charakterisiert, daß sie unter Anlegung einer elektrischen Spannung unter Stromfluß Licht aussendet. Derartige Anordnungen sind unter der Bezeichnung "Leuchtdioden" (LEDs = light emitting diodes) seit langem in der Technik bekannt. Die Emission von Licht kommt dadurch zustande, daß positive Ladungen ("Löcher", holes) und negative Ladungen ("Elektronen", electrons) unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Bei der Entwicklung lichtemittierender Bauteile für Elektronik oder Photonik kommen heute hauptsächlich anorganische Halbleiter, wie Galliumarsenid, zum Einsatz. Auf Basis derartiger Substanzen können punktförmige Anzeigeelemente hergestellt werden. Großsächige Anordnungen sind nicht möglich.

Neben den Halbleiterleuchtdioden sind elektrolumineszierende Anordnungen auf Basis aufgedampfter niedermolekularer organischer Verbindungen bekannt (US-P 4539507, US-P 4769262, US-P 5077142, EP-A 406762, EP-A 278758, EP-A 278757).

Weiterhin werden Polymere, wie Poly-(p-phenylene) und Poly-(p-phenylenvinylene (PPV)) als elektrolumineszierende Polymere beschrieben: G. Leising et al., Adv. Mater. 4 (1992) No. 1; Friend et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 32 (1992); Saito et al., Polymer, 1990, Vol. 31, 1137; Friend et al., Physical Review B, Vol. 42, No. 18, 11670 oder WO 90/13148. Weitere Beispiele für PPV in Elektrolumineszenzanzeigen werden in EP-Λ 443 861, WO-Λ-9203490 und 92003491 beschrieben.

EP-A () 294 ()61 stellt einen optischen Modulator auf Basis von Polyacetylen vor.

Zur Herstellung flexibler Polymer-LEDs haben Heeger at al. lösliche konjugierte PPV-Derivate vorgeschlagen (WO 92/16023).

Polymerblends unterschiedlicher Zusammensetzung sind ebenfalls bekannt: M. Stolka et al., Pure & Appt. Chem., Vol. 67, No. 1, pp 175-182, 1995; H. Bässler et al., Adv. Mater. 1995, 7, No. 6, 551; K. Nagai et al., Appl. Phys. Lett. 67 (16), 1995, 2281; EP-A 532 798.

Die organischen EL-Anordnungen enthalten in der Regel eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungstransportverbindungen. Der prinzipielle Aufbau in der Reihenfolge der Schichten ist wie folgt:

- 1 Träger, Substrat.
- 2 Basiselektrode / Anode
- 3 Löcher-injizierende Schicht
 - 4 Löcher-transportierende Schicht
 - 5 Licht-emittierende Schicht
 - 6 Elektronen-transportierende Schicht
 - 7 Elektronen-injizierende Schicht
- 35 8 Topelektrode/Katiode
 - 9 Kontakte
 - 10 Umhüllung, Verkapselung.

Die Schichten 3 bis 7 stellen das elektrolumineszierende Element dar.

Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so daß eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen – inklusive der der Emission von Licht erfüllt. Derartige Systeme sind z. B. in der Anmeldung WO 90/13148 auf der Basis von Poly-(p-phenylenvinylen) beschrieben.

Der Aufbau von Mehrschichtsystemen kann durch Aufdampfverfahren, bei denen die Schichten sukzessive aus der Gasphase aufgebracht werden oder durch Gießverfahren erfolgen. Gießverfahren sind aufgrund der höheren Prozeßgeschwindigkeiten bevorzugt. Allerdings kann der Anlöseprozeß einer bereits aufgebrachten Schicht beim Überschichten mit der nächsten Schicht in bestimmten Fällen eine Schwierigkeit darstellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Ersindung ist die Bereitstellung von elektrolumineszierenden Anordnungen mit hoher Leuchtdichte, wobei die aufzubringende Mischung gießbar aufgebracht werden kann.

Es wurde gefunden, daß elektrolumineszierende Anordnungen, die untengenanntes Blendsystem enthalten, diese Anforderungen erfüllen. Im folgenden ist der Begriff Zone auch mit Schieht gleichzusetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher elektrolumineszierende Anordnungen, enthaltend ein Substrat, eine Anode, ein elektrolumineszierendes Element und eine Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent bzw. semitransparent ist und das elektrolumineszierende Element der Reihe nach enthalten kann:

Eine lochinjizierende Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierende Zone, elektronentransportierende Zone und eine elektroneninjizierende Zone, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende Zone ein neutrales oder kationisches Polythiophen der Formel (I) enthält,

65

(T),

10

1.5

25

30

35

wobei

 Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, CH_2OH oder C_6 - C_{14} -Aryl stehen oder

 Q^1 und Q^2 zusammen - $(CH_2)_m$ - CH_2 - mit m = 0 bis 12, vorzugsweise 1 bis 5, C_6 - C_{14} -Arylen bedeuten, und n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5 000 steht,

und die an die lochinjizierende Zone angrenzende lochleitende Zone eine oder mehrere aromatische Aminverbindungen, bevorzugt gegebenenfalls substituierte Triphenylaminverbindungen, besonders bevorzugt Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindungen A der Formel (II) enthält.

Die sich zwischen lochinjizierender Zone und Katiode befindlichen Zonen oder Zone können auch mehrere Funktionen übernehmen, d. h. daß eine Zone z. B. lochtransportierende, elektrolumineszierende, elektronentransportierende, elektroneninjizierende und/oder Substanzen enthalten kann.

Das elektrolumineszierende Element kann ferner einen oder mehrere transparente polymere Binder B enthalten.

Die gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzol-Verbindung A steht für eine aromatische tertiäre Aminoverbindung der allgemeinen Formel (II)

in welcher

R² für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen sieht,

 R_3 und R_4 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, Alkoxycarbonyl-substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl stehen.

 R_3 und R_4 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, wie beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxycarbonyl- C_4 -alkyl, jeweils gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl- C_4 -alkyl, Naphthyl- C_1 - C_4 -alkyl, Cyclopentyl, Cyclobexyl, Phenyl, Naphthyl oder Anthracyl.

Besonders bevorzugt stehen R³ und R⁴ unabhängig voneinander für unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl oder jeweils einfach bis dreifach durch Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- und/oder iso-Propoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl.

 R^2 steht vorzugsweise für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert,-Butyl, oder Halogen.

Derartige Verbindungen und deren Herstellung sind in US-A 4 923 774 für den Einsatz in der Elektrophotographie beschrieben, welche hiermit ausdrücklich als Bestandteil der Beschreibung aufgenommen wird ("incorporated by reference"). Die Tris-Nitrophenyl-Verbindung kann beispielsweise durch allgemein bekannte katalytische Hydrierung beispielweise in Gegenwart von Raney-Nickel in die Tris-aminophenyl-Verbindung überführt werden (Houben-Weyl 4/1C, 14-102, Ullmann (4) 13, 135-148). Die Aminoverbindung wird in allgemein bekannter Weise mit substituierten Halogenbenzolen umgesetzt.

Beispielhaft seien die folgenden Verbindungen genannt, wobei die Substitution am Phenylring sowohl in ortho, meta und/oder para zum Aminstickstoff erfolgen kann:

60

5
$$H_5C_2$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

$$H_5C_2$$
 C_2H_5
 C_2H_5

$$H_7C_3$$
 N
 C_3H_7
 C_3H_7

5
$$H_7C_3$$
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7

35
$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$N$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{5}H_{9}$$

$$C_{6}H_{9}$$

$$C_4H_9$$
 C_4H_9
 C_4H_9
 C_4H_9
 C_4H_9
 C_4H_9
 C_4H_9
 C_5
 C

 C_4H_9 C_4H_9 50

65

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$\begin{array}{c|c} C_6H_5 & C_6H_5 \\ \hline \\ N & \\ \end{array}$$

$$H_3CO$$

$$\begin{array}{c}
 & OCH_3 \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 &$$

OCH₃

$$H_3$$
CO OCH_3
 H_3 CO OCH_3
 H_3 CO OCH_3
 H_3 CO OCH_3

$$H_5C_2O$$
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5

$$H_5C_2O$$
 OC_2H_5
 OC_2H_5

$$OC_2H_5$$
 OC_2H_5

$$H_7C_3O$$
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7

$$H_7C_3O$$
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7

$$H_7C_3O$$
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7

$$H_{9}C_{4}O \longrightarrow OC_{4}H_{9}$$

$$H_{9}C_{4}O \longrightarrow OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$H_{g}C_{4}O$$

$$H_{g}C_{4}O$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$H_{g}C_{4}O$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$OC_{4}H_{g}$$

55

60

65 .

$$H_{g}C_{4}O$$

$$N$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$H_{g}C_{4}O$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$H_5C_6O$$
 OC_6H_5
 OC_6H_5

 H_5C_6O OC_6H_5 OC_6H_5

30
$$H_5C_6O \qquad OC_6H_5$$

$$H_5C_6O \qquad OC_6H_5 \qquad OC_6H_5$$

$$OC_6H_5 \qquad OC_6H_5$$

$$H_5C_2$$
, C_2H_5
 H_5C_2 , C_2H_5
 C_2H_5

45

$$C_{12}H_{5}$$
 $N \cdot C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$

Neben der Komponente A können gegebenenfalls weitere Lochleiter, z. B. in Form einer Mischung mit der Komponente A, zum Aufbau des elektrolumineszierenden Elementes eingesetzt werden. Dabei kann es sich einerseits um eine oder mehrere Verbindungen der Formel (II), wobei auch Gemische von Isomeren umfaßt werden, andererseits auch um Mischungen von lochtransportierenden Verbindungen mit Verbindungen von A - mit der allgemeinen Formel (II) - mit verschiedener Struktur handeln.

Eine Zusammenstellung möglicher weiterer lochleitender Materialien ist in EP-A 532 798 angegeben.

Im Palle von Mischungen der aromatischen Amine können die Verbindungen in einem beliebigen Verhältnis eingesetzt werden.

Beispielhast seien genannt:

15

30

50

Anthracen-Verbindungen, z. B. 2,6,9,10-Tetraisopropoxyanthracen; Oxadiazol-Verbindungen, z. B. 2,5-Bis(4-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazol, Triphenylamin-Verbindungen, z. B. N,N'-Diphenyl-N,N'-di(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin; aromatische tertiäre Amine, z. B. N-Phenylcarbazol, N-Isopropyl-carbazol und Verbindungen, die in lochtransportierenden Schichten einsetzbar sind, wie sie in der japanischen Patentanmeldung Offenlegungsnr. 62-264-692 beschrieben sind; ferner Pyrazolin-Verbindungen, z. B. 1-Phenyl-3-(p-diethylaminostyryl)-S-(p-diethylaminophenyl)-2-pyrazolin; Styryl-Verbindungen, z. B. 9-(p-Diethylaminostyryl)-anthrazen; Flydrazon-Verbindungen, z. B. Bis-(4-dimethylamino-2-methylphenyl)-phenyl-methan; Stilben-Verbindungen, z. B. -(4-Methoxyphenyl)-4-N,N-diphenylamino-(4'-methoxy)-stilben, Enamin-Verbindungen, z. B. 1,1-(4,4'-diethoxyphenyl)-N,N-(4,4'-dimethoxyphenyl)enamin; Metall- oder Nichtmetall-Phthalocyanine und Porphyrin-Verbindungen.

Bevorzugt sind Triphenylamin-Verbindungen und/oder aromatische tertiäre Amine, wobei die beispielhaft genannten Verbindungen besonders bevorzugt sind.

Materialien, die lochleitende Eigenschaften aufweisen und in reiner Form oder als Mischpartner zur Komponente A eingesetzt werden können, sind beispielsweise die folgenden Verbindungen, wobei X¹ bis X⁶ unabhängig voneinander für H, Halogen, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy stehen.

$$H_3$$
C

 H_3 C

 CH_3
 CH_3

$$H_3$$
C H_3 C

OCH₃

$$X^{4}$$

$$N \longrightarrow CH = N - N$$

Me = Methyl

Diese und weitere Beispiele sind beschrieben in J. Phys. Chem. 1993, 97, 6240-6248 und Appl. Phys. Lett., Vol. 66, 65 No. 20, 2679-2681.

60

Generell können verschiedene Amine mit unterschiedlicher Grundstruktur und/oder unterschiedlichen Substitutionsmustern gemischt werden.

 X^1 bis X^6 stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_{10} -, insbesondere C_1 - C_4 - Alkyl oder -Alkoxy, Phenyl, Naphthyl, Phenoxy und/oder Naphthyloxy. Die aromatischen Ringe können ein-, zwei, drei- oder vierfach, gleich oder verschieden durch mindestens einen Rest X^1 bis X^6 substituiert sein.

Die Polythiophene werden in der Dispersion bzw. Lösung bevorzugt in kationischer Form, wie sie z. B. durch Behandlung der neutralen Thiophene mit Oxidationsmitteln erhalten werden, eingesetzt. Übliche Oxidationsmittel wie Kaliumperoxodisultat werden für die Oxidation verwendet. Durch die Oxidation erhalten die Polythiophene positive Ladungen, die in den Formeln nicht dargestellt sind, da ihre Zahl und ihre Position nicht einwandfrei feststellbar sind. Gemäß den Angaben in EP-A 339 340 können sie direkt auf Trägern hergestellt werden.

Vorzugsweise stehen Q^1 und Q^2 in Formel (I) für -(CH₂)m-CH₂- mit m = 1 bis 4, ganz besonders bevorzugt für Ethylen.

Bevorzugte kationische oder neutrale Polydioxythiophene sind aus Struktureinheiten der Formel (Ia) oder (Ib) aufgebaut

worin

15

30

35

40

55

60

65

 Q^3 und Q^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - bis C_{18} -Alkyl, vorzugsweise C_1 -bis C_{10} -, insbesondere C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, vorzugsweise C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, C_1 - bis C_{18} -Alkoxy, vorzugsweise C_1 -C $_{10}$ -Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder C_2 - bis C_{18} -Alkyloxyester steht und

 Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, mit jeweils mindestens einer Sulfonatgruppe substituiertes C_1 - bis C_{18} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - bis C_{10} -, insbesondere C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, vorzugsweise C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, C_1 - bis C_{18} -Alkoxy, vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-oder iso-Propoxy oder C_2 - bis C_{18} -Alkyloxyester steht, wobei falls Q^5 für Wasserstoff steht, Q^6 verschieden von Wasserstoff ist und umgekehrt.

n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5 000 steht.

Besonders bevorzugt sind kationische bzw. neutrale Polythiophene der Formeln (Ia-1) und (Ib-1)

worin Q⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Als Polyanionen dienen die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäure oder Polymaleinsäuren und polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylearbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Aerylsäureestern und Styrol, sein.

25

35

50

55

65

Besonders bevorzugt ist das Anion der Polystyrolsulfonsäure als Gegenion.

Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1 000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2 000 bis 500 000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z. B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2 (1987), S. 1141f).

Anstelle der für die Bildung der Dispersionen aus Polydioxythiophenen und Polyanionen erforderlichen freien Polysäuren, kann man auch Gemische aus Alkalisalzen der Polysäuren und entsprechenden Mengen an Monosäuren einsetzen.

Im Falle der Formel (Ib) und (Ib-1) tragen die Polydioxythiophene positive und negative Ladung in der Monomereinheit selbst.

Das elektrolumineszierende Element kann gegebenenfalls eine weitere funktionalisierte Verbindung aus der Gruppe der lochinjizierenden und/oder lochtransportierenden Materialien, ein lumineszierendes Material C und gegebenenfalls Elektronentransportmaterialien enthalten, wobei die lochtransportierende Zone nehen der Komponente A eine oder mehrere weitere lochtransportierende, elektrolumineszierende, elektronenptransportierende und/oder elektroneninjizierende Verbindungen enthalten kann, wobei mindestens eine Zone vorhanden ist, einzelne Zonen weggelassen werden können und die vorhandene(n) Zone(n) mehrere Aufgaben übernehmen kann.

Als lumineszierendes Material (Komponente C) können solche Substanzen eingesetzt werden, die Photolumineszenz zeigen, d. h. Fluoreszenz- und Laserfarbstoffe, aber auch Metallkomplexe und Chelate oder anorganische Nanoteilehen.

Beispiele für Fluoreszenz- und Laserfarbstoffe sind Stilbene, Distilbene, Methinfarbstoffe, Cumarine, Naphthalimide, Pervlene, Rubren, Chinacridone, Phenanthrene, Anthracene, Phthalocyamine usw. Weitere Beispiele sind in EP-A 532 798 beschrieben.

Bei den Metallkomplexen können generell ein-, zwei- oder dreiwertige Metalle benutzt werden, von denen bekannt ist, daß sie Chelate bilden.

Das Metall kann ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Metall sein, beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Seltende Erden. Als anorganische Nanoteilchen eignen sich beispielsweise Halbleiter wie CdS, CdSe, ZnS oder ZnO.

Geeignete Beispiele für die Komponente C) sind die Oxin-Komplexe (8-Hydroxychinolin-Komplexe) von Al³⁺, Mg²⁺, In³⁺, Ga³⁺, Zn²⁺, Be²⁺, Li⁺, Ca²⁺, Na⁺ oder Aluminiumtris(5-methyloxin)_R und Galliumtris(5-chloro-chinolin). Auch Komplexe mit Seltenenerd-Metallen sind einsetzbar.

Beispiele für Metallkomplexe sind

Alq₃
$$q = \bigvee_{N}^{60}$$

Inq₃, Gaq₃, Znq₂, Beq₂, Mgq₂, oder Λ I(qa)₃, Ga(qa)₃, In(qa)₃, Zn(qa)₂, Be(qa)₂, Mg(qa)₂ wobei (qa) für

steht.

20

4()

Lis können auch Metallkomplexe eingesetzt werden, die über unterschiedliche Reste verfügen. Beispiele für derartige Verbindungen sind Alq₂ OR, Gaq₂ OR, Al(qa)₂ OR, Ga(qa)₂ OR, Alqa₂ OCOR, Ga(qa)₂ OCOR, Alq₂X und Gaq₂X sowic Al(qa)₂X und Ga(qa)₂X wobei X für Halogen steht und wobei R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Arylalkyl und Cycloalkyl stehen, vorzugsweise für jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Cyano substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, insbesondere C₁-C₈-Alkyl, C₄-C₈-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl, Aryl mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, wobei die cyclischen und aromatischen Reste auch C₁-C₄-alkylsubstituiert sein können.

Die Kohlenstoffketten sind jeweils geradkettig oder verzweigt.

Eine Zusammenstellung geeigneter Metallkomplexe und elektronenleitender Verbindungen ist in EP-A 525 739, EP-A 579 151 und EP-A 757 088 wiedergegeben. Herstellungsverfahren sind beispielsweise in US-A 4 769 292 beschrieben.

Es können auch Mischungen unterschiedlicher Metallkomplexe eingesetzt werden.

Als Binder B) können Polymere und/oder Copolymere wie z. B. Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polystyrol, Poly-α-methylstyrol, Copolymere des Styrols wie SAN oder Styrolacrylate, Polysulfone, Polymerisate auf Basis von Vinyl-gruppen-haltigen Monomeren wie z. B. Poly(meth)acrylate, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcarbazol, Vinylacetat- und Vinylalkoholpolymere und -copolymere, Polyolefine, cyclische Olelfincopolymere, Phenoxyharze usw. eingesetzt werden. Es können auch Mischungen verschiedener Polymere eingesetzt werden. Die polymeren Binder B) weisen Molekulargewichte von 1 000 bis 200 000 g/mol auf, sind löslich und filmbildend und sind im sichtbaren Spektralbereich transparent. Sie sind z. B. beschrieben in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed. bei A. Wiley-Intersciencepublication.

Die Komponenten können aber auch in separaten Schichten angeordnet sein.

Die einzelnen Zonen des elektrolumineszierenden Elements können entweder aus einer Lösung oder durch Deposition aus der Gasphase oder einer Kombination beider Verfahren abgeschieden werden.

Zur Herstellung des Schichtaufbaus werden beispielsweise in einem geeigneten Lösemittel gelöst und durch Gießen, Rakeln, Drucken oder spincoating auf eine geeignete Unterlage aufgebracht. Dabei kann es sich z. B. um Glas oder ein Kunststoffmaterial handeln, das mit einer gegebenenfalls transparenten Elektrode versehen ist. Als Kunststoffmaterial kann z. B. eine Folie aus Polycarbonat, Polyester wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylennaphthalat, Polysulfon oder Polyimid eingesetzt werden.

Als transparente und semitransparente Elektroden sind geeignet

- a) Metalloxide, z. B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinnoxid (NESA), Zinkoxid, dotiertes Zinnoxid, dotiertes Zinkoxid, etc.,
- b) semitransparente Metallfime, z. B. Au, Pt, Ag, Cu etc.,
- c) leitfähige Polymerfilme wie Polyaniline, Polythiophene, etc.

Die Metalloxid- und die semitransparenten Metallfilmelektroden werden durch Techniken wie Aufdampfen, Aufsputtern, Platinierung, etc., in dünner Schicht aufgebracht. Die leitfähigen Polymerfilme werden durch Techniken wie Spincoaten, Casting, Rakeln, Drucken etc. aus der Lösung aufgebracht.

Die Dicke der transparenten bzw. semitransparenten Elektrode beträgt 3 nm bis etwa mehrere μm, vorzugsweise 10 nm bis 500 nm.

In einer bevorzugten Anordnung wird das elektrolumineszierende Element direkt auf die Anode aufgebracht. In einer alternativen Ausführungsform kann das elektrolumineszierende Element auf den mit einer Katiode versehenen Träger aufgebracht werden.

Die Dicke des elektrolumineszierenden Elements beträgt im allgemeinen 10 nm bis 5 μm, vorzugsweise 20 nmbis 1 μm, besonders bevorzugt 50 nm bis 600 nm.

Eine Zusammenstellung von geeigneten ladungstransportierenden Zwischenschichten, bei denen es sich um lochund/oder elektronenleitenden Materialien handeln kann, die in polymerer oder niedermolekularer Form gegebenenfalls als Blend vorliegen können, ist in EP-A 532 798 aufgeführt.

Der Gehalt an niedermolekularen Verbindungen – lochinjizierende, lochtransportierende, elektrolumineszierende, elektronenleitende und elektroneninjizierende Substanzen - in einem polymeren Binder ist im allgemeinen im Bereich von 2 bis 97 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 85 Gew.-%.

Filmbildende niedermolekulare Verbindungen können auch in reiner Form (100%ig) eingesetzt werden.

Blends, die ausschließlich aus niedermolekularen Verbindungen bestehen, können durch Deposition aus der Gasphase abgeschieden werden; lösliche und filmbildende Blends, die neben niedermolekularen Verbindungen auch einen Binder B) enthalten können (nicht notwendigerweise), können aus einer Lösung z. B. mittels Spin-Coating, Gießen, Rakeln, Drucken deponiert werden.

Es ist auch möglich, emittierende und/oder elektronenleitende Substanzen in einer separaten Schicht auf die lochleitende Schicht mit der Komponente A aufzubringen. Dabei kann eine emittierende Substanz auch der die Verbindung A enthaltenden Schicht zudotiert ("Dopant") und zusätzlich eine elektronenleitende Substanz aufgebracht werden. Eine

elektrolumineszierende Substanz kann auch der elektroneninjizierenden bzw. elektronenleitenden Schicht zugesetzt werden.

Der Gehalt an niedermolekularen Elektronenleitern im polymeren Binder ist im Bereich von 2 bis 95 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 85 Gew.-%. Filmbildende Elektronenleiter können auch in reiner Form (100%ig) eingesetzt werden.

5

15

20

25

35

4()

45

50

60

65

Die Gegenelektrode zu der sich auf dem Träger befindlichen Elektrode besteht aus einer leitfähigen Substanz, die gegebenenfalls transparent ist, enthält vorzugsweise Metalle, z. B. Ca, Al, Au, Ag, Mg, In, etc. oder Legierungen und Metalloxide, leitfähige Polymere die durch Techniken wie z. B. Aufdampfen, Aufsputtern, Platinierung, Drucken, Gießen oder Rakeln aufgebracht werden können.

Die erfindungsgemäße Anordnung wird durch zwei elektrische Zuführungen (z. B. Metalldrähte) mit den beiden Elektroden in Kontakt gebracht.

Die Anordnungen emittieren beim Anlegen einer Gleichspannung im Bereich von 0,1 bis 100 Volt Licht der Wellenlänge von 200 bis 2 (000 nm.

Die erfindungsgemäßen Anordnungen sind zur Herstellung von Einheiten zur Beleuchtung und zur Informationsdarstellung geeignet.

Beispiele

Beispiel 1

Beim erfindungsgemäßen Aufbau einer organischen Leuchtdiode (OLED) wird folgendermaßen vorgegangen:

1. Reinigung des l'IO-Substrats

ΠΟ-beschichtetes Glas (Merck Balzers AG, Fürstentum Lichtenstein, Part. No. 253 674 X0) wird in 50 mm × 50 mm große Stücke (Substrate) geschnitten. Die Substrate werden anschließend in 3%iger wäßriger Mukasollösung im Ultraschallbad 15 min lang gereinigt. Danach werden die Substrate mit destilliertem Wasser gespült und in einer Zentrifuge trocken geschleudert. Dieser Spül- und Trockenvorgang wird 10 mal wiederholt.

2. Aufbringen der Baytron® P-Schicht auf das ITO

Etwa 10 ml der ca. 1.2%igen Poly(ethylendioxythiophen)Polysulphonsäure-Lösung (BAYER AG, Leverkusen, Deutschland, Baytron[®] P) werden filtriert (Millipore HV, 0.45 μm). Das Substrat wird anschließend auf eine Lackschleuder gelegt und die filtrierte Lösung wird auf der ITO-beschichteten Seite des Substrats verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 500 U/min über den Zeitraum von 3 min abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 60 nm (Tencor, Alphastep 200).

3. Außbringen der lochleitenden Schicht

5 ml einer 1,5%igen Dichlorethanlösung aus 1 Gew.-Teil Polyvinylcarbazol (PVK) (BASF, Ludwigshafen, Deutschland, Luvican) und 2 Gew.-Teile des Amins A werden filtriert (Millipore IIV, 0,45 µm) und auf der getrockneten Baytron P Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 800 U/min 50 sec. lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke beträgt 150 nm.

4. Außbringen der lichtemittierenden/elektroneninjizierenden Schicht

5 ml einer 1,5%igen Methanollösung aus dem Metallkomplex 1 werden filtriert (Millipore HV, 0,45 μm) und auf der getrockneten lochleitenden Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 400 U/min 30 sec. lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke beträgt 200 nm.

5. Aufdampfen der Metallkathode

Auf das organische Schichtsystem wird eine Metallelektrode gedampft. Dazu wird das Substrat mit dem organischen Schichtsystem nach unten auf eine Lochmaske (Lochdurchmesser 5 mm) gelegt. Aus zwei Aufdampfschilfchen werden bei einem Druck von 10⁻³ Pa parallel die Elemente Mg und Ag verdampft. Die Aufdampfraten betragen für Mg: 28 Å/sec und für Ag: 2 Å/sec. Die Dicke der aufgedampften Metallkontakte beträgt 500 nm.

Die beiden Elektroden der organischen LED werden über elektrische Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit der lTO-Elektrode, der negative Pol ist mit der MgAg-Elektrode verbunden.

Bereits ab einer Spannung von 3 Volt läßt sich mit einer Photodiode (EG & G C30809E) Elektrolumineszenz nachweisen. Bei einer Spannung von 10 Volt fließt ein Flächenstrom von 35 mA/cm² und die Elektrolumineszenz ist gut sichtbar. Die Farbe der Elektrolumineszenz ist grün-blau.

Beispiel 2

Vorgehen beim erfindungsgemäßen Aufbau einer OLED wie in Beispiel 1, mit folgendem Unterschied:

5 ml einer 1,0%igen Methanollösung bestehend aus 1 Gew.-Teil Metallkomplex 1 und 0,02 Gew.-Teile Fluoreszenzfarbstoff F werden filtriert (Millipore HV, 0,45 µm) und auf der getrockneten lochleitenden Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 400 U/min 30 see lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet.

Ab einer Spannung von 3 Volt läßt sich mit einer Photodiode (EG & G C30809E) Elektrolumineszenz nachweisen. Bei einer Spannung von 10 Volt fließt ein Hächenstrom von 180 mA/cm² und die Elektrolumineszenz ist gut sichtbar. Die

Farbe der Elektrolumineszenz ist grün-blau.

Beispiel 3

- 5 Vorgehen beim erfindungsgemäßen Aufhau einer OLED wie in Beispiel 1, mit folgendem Unterschied:
 - 5 ml einer 1,0%igen Methanollösung Metallkomplex 2 werden filtriert (Millipore HV, 0,45 μm) und auf der getrockneten lochleitenden Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 250 U/min 40 sec lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet.

Ab einer Spannung von 3 Volt läßt sich mit einer Photodiode (EG & G C30809E) Elektrolumineszenz nachweisen. Bei einer Spannung von 10 Volt fließt ein Flächenstrom von 100 mA/cm² und die Elektrolumineszenz ist gut sichtbar. Die Farbe der Elektrolumineszenz ist grün-blau.

Anin A

Metallkomplex 1

65

60

10

Metallkomplex 2

$$H_3$$
C CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CCH_3 CCH_3

Fluoreszenzfarbstoff F

Beispiel 4

Substrat: Baltracon 255 (Firma Balzers)

Lochinjizierende Schicht: Baytron®P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1,2%ige Lösung, Lösemittel H₂O, aufgeschleudert bei 800 U/min, Schichtdieke ca. 70 nm.

Lochleitende Schicht: Polystyrol von Aldrich, 89555 Steinheim, Deutschland, Artikel.-Nr. 18, 242-7) (PS) + Amin A (1:1) aus Lösungsmittel Dichlorethan, 1%ige Lösung aufgeschleudert bei 800 U/min, Schichtdicke ca. 60 nm. Elektroleitende Schicht: Alq3 aufgedampft ca. 60 nm bei einem Druck von 10e-6 mbar, Polystyrol von Aldrich, 89555 Steinheim, Deutschland, Artikel.-Nr. 18, 242-7)

Kathode: MgAg (10:1) aufgedampft (Kodeposition), Schichtdicke ca. 200 nm.

Bei einer Spannung von 9 Volt fließt ein Strom von 21 mA/cm²; die Lichtintensität beträgt 290 Cd/m².

Beispiel 5

Substrat: Baltracon 255 (Firma Balzers)

Lochinjizierende Schicht: Baytron®P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1.2%ige Lösung, Lösemittel H₂O, aufgeschleudeert 50 bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 70 nm.

Lochleitende Schicht: PS + Amin A (1:2) aus Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/UIF (Tetrahydrofuran) (1:10). 1%ige Lösung aufgeschleudert bei 800 U/min, Schichtdicke ca. 60 nm.

Elektronenleitende Schicht: Metallkomplex 3, 1%ig aus Methanol bei 300 U/min aufgeschleudert, Schichtdicke ca. 30 nm.

Kathode: MgAg (10:1) aufgedamptt (Kodeposition), Schichtdicke ca. 200 nm.

Bei einer Spannung von 7 Volt fließt ein Strom von 17 mA/cm²; die Lichtintensität beträgt 210 Cd/m².

Lichtemission: blaugrün

Beispiel 6

35

40

45

55

65

Substrat: Baltracon 255 (Firma Balzers)

Lochinjizierende Schicht: Baytron®P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1,2%ige Lösung, Lösemittel H₂O, aufgeschleudert bei 800 U/min, Schichtdicke ca. 70 nm.

Lochleitende Schicht: PVK + Amin A (1:4) dotiert mit Rubren, 2.5% bezogen auf Feststoffanteil aus Lösungsmittel Dichlorethan, 1%ige Lösung aufgeschleudert bei 800 U/min, Schichtdicke ca. 60 nm. (PVK = Polyvinylearbazol/Luvican EP, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland).

Elektroleitende Schicht: Alq3 aufgedampft ca. 60 nm bei einem Druck von 10e-6 mbar.

Kathode: MgAg (10:1) autgedampti (Kodeposition), Schichtdicke ca. 200 nm.

Lichtemission: gelb

Bei einer Spannung von 9 Volt fließt ein Strom von 54 mA/cm²; die Lichtintensität beträgt 1200 Cd/m².

Beispiel 7

Substrat: Baltracon 255 (Firma Balzers)

10 Lochinjizierende Schicht: Baytron®P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1,2%ige Lösung, Lösemittel H₂O, aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 70 nm.

Lochleitende Schicht: PS + Amin A (1:2) aus Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/IHF (1:10), 1%ige Lösung aufgeschleuden bei 800 U/min, Schichtdicke ca. 60 mh.

Elektronenleitende Schicht: Metallkomplex 3, 1% ig aus Methanol bei 300 U/min aufgeschleudert, Schichtdicke ca. 30 nm.

Kathode; MgAg (10:1) aufgedampft (Kodeposition), Schichtdicke ca. 200 nm.

Bei einer Spannung von 9 Volt fließt ein Strom von 21 mA/cm²; die Lichtintensität beträgt 212 Cd/m².

Lichtemission: blaugrün

20

25

30

35

40

50

Metallkomplex 3:

$$H_3C$$
 N
 CH_3
 H_3C
 N
 CH_3

Beispiel 8

Substrat: Baltracon 255 (Firma Balzers)

Lochinjizierende Schicht: Baytron®P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1%ige Lösung, Lösemittel H₂O, aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdieke ca. 70 nm.

45 Lochleitende Schicht: PVK + Λmin Λ (1:2) aus Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/TTF (1:10), 1%ige Lösung aufgeschleuden bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 60 nm.

Elektronenleitende Schicht: Alq3 aufgedampft ca. 60 nm bei einem Druck von 10e-6 mbar.

Kathode: MgAg (10:1) aufgedampti (Kodeposition), Schichtdicke ca. 200 nm.

Bei einer Spannung von 8 Volt fließt ein Strom von 30 mA/cm²; die Lichtintensität beträgt 500 Cd/m².

Beispiel 9

Substrat: Baltracon 255 (Firma Balzers)

Lochinjizierende Schicht: Baytron®P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1,2%ige Lösung, Lösemittel H₂O, aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdieke ca. 70 nm.

Lochleitende Schicht: PVK + Amin B (1:1) aus Lösungsmittel Dichlorethan, 1%ige Lösung, aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 60 nm.

Elektronenleitende Schicht: Alq3 aufgedampft ca. 60 nm bei einem Druck von 10e-6 mbar.

60 Kathode: MgAg (10: 1) aufgedampft (Kodeposition), Schichtdicke ca. 200 nm.

Bei einer Spannung von 14 Volt fließt ein Strom von 55 mA/cm²; die Lichtintensität beträgt 521 Cd/m².

Beispiel 10

Substrat: Baltracon 255 (Firma Balzers)

Lochinjizierende Schicht: Baytron®P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1,2%ige Lösung, Lösemittel II₂O, aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 70 nm.

Lochleitende Schicht: PVK + Amin C (1:1) aus Lösungsmittel Dichlorethan, 1%ige Lösung, aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 60 nm.

Elektronenleitende Schicht: Metallkomplex 3, 1% ig aus Methanol bei 300 U/min aufgeschleudert, Schichtdicke ca. 30 nm.

Kathode: MgAg (10:1) aufgedampft (Kodeposition), Schichtdicke ca. 200 nm.

Bei einer Spannung von 11 Volt fließt ein Strom von 29 mA/cm²; die Lichtintensität beträgt 315 Cd/m².

Lichtemission: blaugrün

5

10

25

60

$$\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}$$

OCH₃

Amin C 30

Patentansprüche

1. Elektrolumineszierende Anordnungen, enthaltend ein Substrat, eine Anode, ein elektrolumineszierendes Element und eine Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent bzw. semitransparent ist und das elektrolumineszierende Element der Reihe nach enthalten kann:

Eine lochinjizierende Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierende Zone, elektronentransportierende Zone und eine elektroneninjizierende Zone, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende Zone ein neutrales oder kationisches Polythiophen der Formel (I) enthält,

$$\begin{bmatrix}
Q^1 & Q^2 \\
0 & 0
\end{bmatrix}$$
(I)

wobei

5

10

15

20

25

30

35

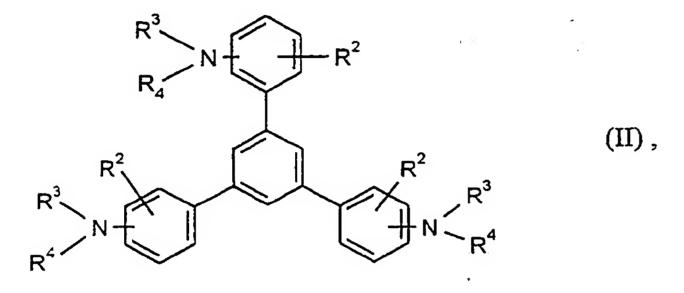
40

 Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{20} - Λ lkyl, CH_2OH oder C_{6} - C_{14} - Λ ryl stehen oder

 Q^1 und Q^2 zusammen - $(CH_2)_m$ - CH_2 - mit m = 0 bis 12, vorzugsweise 1 bis 5, C_6 - C_{14} -Arylen bedeuten, und n für eine ganze Zahl von 2 bis 10000, vorzugsweise 5 bis 5000 steht, und die an die lochinjizierende Zone angrenzende lochleitende Zone eine oder mehrere aromatische Aminverbindungen

2. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1, enthaltend einen oder mehrere transparente polymere Binder B.

3. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 und 2, wobei die aromatischen Amine für mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der allgemeinen Formel (II)



in welcher R₂ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen sieht,

 R_3 und R_4 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, Alkoxycarbonyl-substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl stehen.

4. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 3, wobei in Formel (II)

 R_3 und R_4 unabhängig voneinander für C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, jeweils gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, Naphthyl- C_1 - C_4 -alkyl, Cyclopentyl, Cyclopexyl, Phenyl, Naphthyl oder Anthracyl stehen und

R₂ für Wasserstoff C₁-C₆-Alkyl oder Halogen steht und/oder aus folgenden Verbindungen ausgewählt ist:

45

50

55

60

$$X^3$$
 X^3
 X^2

$$H_3$$
C
 CH_3
 CH_3
 CH_3

15

$$H_3C$$
 N
 CH_3
 $A_{(1)}$

.

$$X^{4}$$

$$N \longrightarrow CH = N - N$$

$$X^{3}$$

$$X^{2}$$

$$X^{3}$$

OCH₃

$$H_3CO$$
 N
 OCH_3

65

15

Me = Methyl.

5. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 4, wobei das aromatische Amin ausgewählt ist aus folgenden Verbindungen:

$$H_3$$
C CH_3
 H_3 C CH_3
 CH_3
 H_3 C CH_3
 CH_3

65

60

25

50

65

લા

$$\begin{array}{c|c}
H_5C_2 & C_2H_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
H_5C_2 & C_2H_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
H_5C_2 & C_2H_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
F_5C_2 & F_5
\end{array}$$

65

$$H_{5}C_{2}$$

$$N$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

30
$$C_2H_5$$
 C_2H_5

40 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

$$H_7C_3$$
 C_3H_7
 C_3H_7

$$H_7C_3$$
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7

$$H_7C_3$$
 C_3H_7
 H_7C_3
 C_3H_7
 H_7C_3
 C_3H_7

$$H_9C_4$$
 N
 N
 C_4H_9

C₄H₉

C₄H₉

$$H_{g}C_{4}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{5}H_{9}$$

$$C_{6}H_{9}$$

$$C_{7}H_{9}$$

$$C_{8}H_{9}$$

$$C_{8}H_{9}$$

$$C_6H_5$$
 C_6H_5
 C_6H_5

55

5
$$C_6H_5$$

$$C_6H_5$$

$$C_6H_5$$

$$C_6H_5$$

$$C_6H_5$$

$$C_6H_5$$

$$C_6H_5$$

$$C_6H_5$$

35
$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

60)

65

$$H_5C_2O$$
 OC_2H_5
 A_0
 A_5C_2O
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5

$$H_5C_2O$$
 OC_2H_5
 OC_2H_6
 OC_2H_6

$$H_5C_2O$$
 OC_2H_5
 OC_2H_5

$$H_{7}C_{3}O OC_{3}H_{7}$$

$$40$$

$$H_{7}C_{3}O OC_{3}H_{7}$$

$$OC_{3}H_{7}$$

$$OC_{3}H_{7}$$

$$OC_{3}H_{7}$$

$$H_{7}C_{3}O$$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$

$$H_{g}C_{4}O$$
 $OC_{4}H_{g}$
 $OC_{4}H_{g}$

H₉C₄O -OC₄H₉ OC⁴H⁸

60

65

25

50

$$H_{9}C_{4}O \longrightarrow OC_{4}H_{9}$$

$$H_{9}C_{4}O \longrightarrow OC_{4}H_{9}$$

$$H_{9}C_{4}O \longrightarrow OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

H₉C₄O
$$OC_4H_9$$

H₉C₄O OC_4H_9

H₉C₄O OC_4H_9

H₉C₄O OC_4H_9

$$H_5C_6O$$
 OC_6H_5
 OC_6H_5

$$H_5C_6O$$
 OC_6H_5
 OC_6H_5

. Со

65

$$H_{5}C_{6}O \qquad OC_{6}H_{5}$$

$$H_{5}C_{6}O \qquad OC_{6}H_{5}$$

$$OC_{6}H_{5} \qquad OC_{6}H_{5}$$

 H_5C_2 , C_2H_5

$$H_5C_2$$
 N
 C_2H_5

20

35

5

20

25

$$C_{2}H_{5}$$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$
 C_{35}

6. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 5, enthaltend weitere Lochleiter, welche von der 40 Komponente A verschieden sind.

7. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 6, enthaltend neutrales oder kationisches Polythiophen der Formel (Ia) und/oder (Ib) oder ein Gemisch

worin

 Q^3 und Q^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - bis C_{18} - Λ lkyl, C_2 - bis C_{12} - Λ l-kenyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} - Λ ralkyl, C_6 - bis C_{10} - Λ ryl, C_1 - bis C_{18} - Λ lkoxy, oder C_2 - bis C_{18} - Λ lkyloxyester steht und

 Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, mit jeweils mindestens einer Sulfonatgruppe substituiertes C_1 -bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{18} -Alkyloxyester steht, wobei falls Q^5 für Wasserstoff steht, Q^6 verschieden von Wasserstoff ist und umgekehrt, n für eine ganze Zahl von 2 bis 10000 steht.

8. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 7, enthaltend kationische bzw. neutrale Polythiophene der Formeln (Ia-1) und (Ib-1)

20

25

30

35

4()

50

55

60

5

10

15

worin

Q⁵ und n in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben.

9. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 8, enthaltend als Polyanionen, die Anionen von polymeren Carbonsäuren und/oder polymeren Sulfonsäuren, welche auch Copolymere von Vinylearbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren sein können.

10. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 10, enthaltend Polystyrolsulfonsäure als Gegenion und/oder ein Erdalkalisalz davon.

11. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 9, enthaltend ein lumineszierendes Material (Komponente C).

12. Elektrolumineszierende Anordnungen geniäß Anspruch 10, enthaltend Substanzen die Photolumineszenz zeigen. Metallkomplexe, Chelate oder anorganische Nanoteilchen.

13. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 12, enthaltend mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe von Stilbene, Distilbene, Methinfarbstoffe, Cumarine, Naphthalimide, Perylene, Rubren, Chinacridone, Phenanthrene, Anthracene, Phthalocyamine, Metallkomplexe von ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallen, welche Chelate bilden, oder anorganische Nanoteilehen.

14. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 13, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Seltende Erden und die anorganischen Nanoteilchen ausgewählt aus der Gruppe von CdS, CdSe, ZnS oder ZnO.

15. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 14. enthaltend einen oder eine Mischung von Oxin-Komplexen (8-Hydroxychinolin-Komplexe) von Al³⁺, Mg²⁺, In³⁺, Ga³⁺, Zn²⁺, Be²⁺, Li⁺, Ca²⁺, Na⁺ oder Alumini-umtris-(5-methyloxin)_R, Galliumtris(5-chloro-chinolin) oder Seltenenerd-Metallen.

16. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 15, enthaltend Metallkomplexe ausgewählt aus

Alq₃ $q = \bigvee_{O} \bigvee_{O}$

Inq₃, Gaq₃, Znq₂, Beq₂, Mgq₂, oder Al(qa)₃, Ga(qa)₃, In(qa)₃, Zn(qa)₂, Be(qa)₂, Mg(qa)₂ wobei (qa) für

1. . .

steht.

- Leerseite -